

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-246620

(P2003-246620A)

(43) 公開日 平成15年9月2日 (2003.9.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 01 G 23/04

識別記号

23/053

F I

C 01 G 23/04

23/053

テマコード\*(参考)

B 4 G 0 4 7

C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-368396 (P2002-368396)

(22) 出願日 平成14年12月19日 (2002. 12. 19)

(31) 優先権主張番号 特願2001-387437 (P2001-387437)

(32) 優先日 平成13年12月20日 (2001. 12. 20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 角田 剛久

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 岩佐 貴文

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 藤田 陽師

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

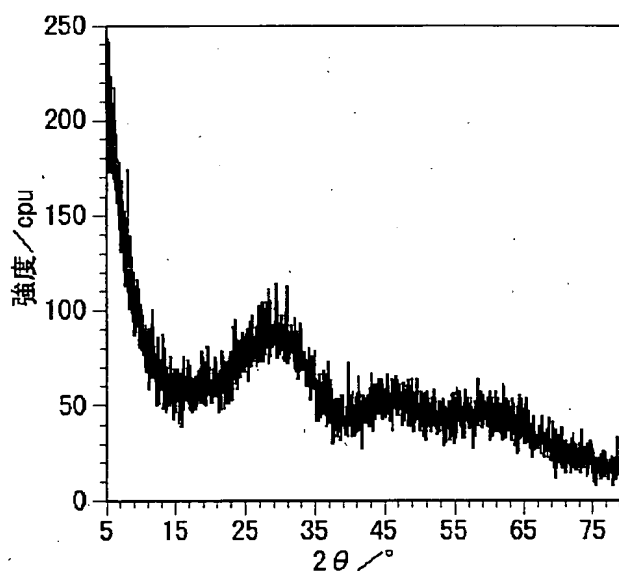
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質酸化チタン前駆体及び多孔質酸化チタン微粒子

(57) 【要約】

【課題】 簡便且つより安価な手法により多孔性のチタニア微粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 チタン塩のアルコール溶液を反応させて得られたことを特徴とする酸化チタン前駆体、該チタン塩のアルコール溶液を0℃からその系の沸点までの温度範囲で反応させることを特徴とする酸化チタン前駆体、該チタン塩のアルコール溶液を反応させて得られた酸化チタン前駆体を熟成して得られたことを特徴とする酸化チタン前駆体、及び酸化チタン前駆体を熱処理して得られたことを特徴とする酸化チタン微粒子。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】チタン塩のアルコール溶液を反応させて得られたことを特徴とする酸化チタン前駆体。

【請求項 2】チタン塩のアルコール溶液を反応させて得られたことを特徴とする酸化チタン微粒子。

【請求項 3】該チタン塩のアルコール溶液を 0℃ からその系の沸点までの温度範囲で反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化チタン前駆体。

【請求項 4】該チタン塩のアルコール溶液を 0℃ からその系の沸点までの温度範囲で反応させることを特徴とする請求項 2 に記載の酸化チタン微粒子。

【請求項 5】該チタン塩のアルコール溶液を反応させて得られた酸化チタン前駆体を熟成して得られたことを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の酸化チタン前駆体。

【請求項 6】該チタン塩のアルコール溶液を反応させて得られた酸化チタン前駆体を熟成して得られたことを特徴とする請求項 2 または 4 に記載の酸化チタン微粒子。

【請求項 7】請求項 1、3、または 5 に記載の酸化チタン前駆体を熱処理して得られたことを特徴とする酸化チタン微粒子。

【請求項 8】請求項 2、4、または 6 に記載の酸化チタン微粒子を熱処理して得られたことを特徴とする酸化チタン微粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質酸化チタン前駆体及び多孔質酸化チタン微粒子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸化チタンは誘電体材料、白色顔料として実用化されている。さらに現在ではカビや細菌を殺す材料や水を分解する光触媒機能や色素増感型太陽電池などの部材として非常に注目を浴びている。光触媒や色素増感型太陽電池として応用するために際して重要なことは化学反応に関わる表面積を大きくするなどの制御が機能を決定する要因の一つと考えられる。

【0003】酸化物半導体微粒子の多孔化は従来、使用用途に応じた寸法の粒子や繊維状の固体素材に適当な結合剤をコーティングしてから成形し、これを焼成凝着させて粒子間に空隙を残す方法や、半導体前駆体にあらかじめある成分を混合しておき製造過程でその特定成分を蒸発、焼成あるいは溶出で取り除く方法、あるいは発泡剤を混和し加熱発泡させる手法などが挙げられる。また最近では低温で反応が進むゾルーゲル法が提案されている。

【0004】特開平 8-143438 (特許文献 1) においては、チタンテトラアルコキシドなどの有機チタン化合物と有機溶媒とを混合した溶液に塩酸や硝酸、硫酸などの無機酸の水溶液を添加し加水分解を行い、次いで 60℃ を超えない温度および相対湿度 60% 以上の条件で熟成し

2

てルチル型の酸化チタンを得る手法が開示されている。しかしながらこの手法では重合速度が遅く酸化チタンの形状や微細構造を制御することは困難であった。また、触媒活性を示すアナターゼではなくルチルが生成している。

## 【0005】

【特許文献 1】特開平 8-143438 号公報

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、簡便且つより安価な手法により多孔性のチタニア微粒子の製造方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、チタン塩のアルコール溶液を反応させて得られたことを特徴とする酸化チタン前駆体に関する。本発明は、チタン塩のアルコール溶液を反応させて得られたことを特徴とする酸化チタン微粒子に関する。

【0008】また、本発明は、該チタン塩のアルコール溶液を 0℃ からその系の沸点までの温度範囲で反応させることを特徴とする上記の酸化チタン前駆体に関する。

【0009】また、本発明は、該チタン塩のアルコール溶液を 0℃ からその系の沸点までの温度範囲で反応させることを特徴とする上記の酸化チタン微粒子に関する。

【0010】また、本発明は、該チタン塩のアルコール溶液を反応させて得られた酸化チタン前駆体を熟成して得られたことを特徴とする上記の酸化チタン前駆体に関する。

【0011】また、本発明は、該チタン塩のアルコール溶液を反応させて得られた酸化チタン微粒子を熟成して得られたことを特徴とする上記の酸化チタン微粒子に関する。

【0012】また、本発明は、上記の酸化チタン前駆体を熱処理して得られたことを特徴とする酸化チタン微粒子に関する。

【0013】また、本発明は、上記の酸化チタン微粒子を熱処理して得られたことを特徴とする酸化チタン微粒子に関する。

## 【0014】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるチタン塩としては、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラエトキシドなどのチタンアルコキサイド、塩化チタン、弗化チタン、ヨウ化チタン、臭化チタン、チタンアセチルアセトナト、硫酸チタン、硫酸チタニルなどが挙げられる。

【0015】本発明で用いられるアルコールとしては、低級アルコール、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの二価アルコール、グリセリンなどの多価アルコール、またはあそれぞれの混合物が挙げられる。

(3)

3

【0016】上記のアルコールとの混合溶媒として、アセチルアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水などを添加してもよい。

【0017】本発明で用いるチタン塩のアルコール溶液としては、チタンテトラブトキシドのメタノール溶液やエチレングリコール溶液、チタンテトライソプロポキシドのイソプロパノールとメタノール、メタノールとエチレングリコールの混合溶液などが好ましい。

【0018】硝酸、酢酸などの酸、トリエチルアミン、水酸化ナトリウムなどの塩基などを加えても良い。

【0019】チタン塩のアルコール溶液の濃度としては、好ましくは  $1 \times 10^{-4} \text{mol/L} \sim 1 \text{mol/L}$ 、特に好ましくは  $5 \times 10^{-3} \text{mol/L} \sim 5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$  である。好ましくは、界面活性剤などを添加することができる。

【0020】本発明のチタン塩のアルコール溶液から酸化チタン前駆体を得る反応としては、 $0^\circ\text{C}$  からその系の沸点までの温度範囲で反応させることが好ましい。加熱方法としては通常の油浴による方法、マイクロ波による加熱方法などが好適に用いられる。

【0021】温度範囲としては、特に好ましくは、メタノールを用いた場合、 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、エチレングリコールを用いた場合  $20 \sim 200^\circ\text{C}$ 、グリセリンを用いた場合は  $20 \sim 300^\circ\text{C}$  である。

【0022】反応時間としては、油浴を用いた場合は好ましくは、1時間～24時間、マイクロ波を用いた場合5分から5時間である。

【0023】また、上記の酸化チタン前駆体を熟成することができる。熟成方法としては、温度  $25 \sim 60^\circ\text{C}$ 、湿度  $40 \sim 95\%$ 、時間 1～24時間で熟成することが好ましい。

【0024】上記の酸化チタン前駆体は、熱処理することにより、酸化チタン微粒子を得ることができる。熱処理の方法としては通常の電気炉による加熱やマイクロ波による加熱が好適に用いられる。熱処理の方法としては、電気炉による熱処理の場合、温度  $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 、時間 30分～5時間、マイクロ波を用いた場合、10分から3時間で熟成することが好ましい。

【0025】微粒子の形状は、好ましくは、1次粒子の粒径  $10 \sim 40 \text{nm}$  などである。

【0026】本発明においては、上記の酸化チタン前駆体薄膜を調整された雰囲気下で熟成することができる。

【0027】本発明においては、上記の酸化チタン前駆体薄膜を  $100^\circ\text{C}$  から  $1000^\circ\text{C}$  の温度範囲、特に好ましくは、 $350 \sim 550^\circ\text{C}$  で熱処理して酸化チタン薄膜を得ることができる。

【0028】

【実施例】尚、本発明において、チタニアおよびチタニア前駆体の構造はリガク社製のRINT2500型X線回折装置を用いて測定を行った。

【0029】

4

【実施例】

【0030】（実施例1）チタンテトライソプロポキシド  $5.684 \text{g}$  をイソプロパノール  $5 \text{ml}$  とメタノール  $15 \text{ml}$  の混合溶媒に溶解し、還流状態で5時間攪拌、沈殿物をろ過後  $25^\circ\text{C}$  湿度  $95\%$  の雰囲気中で15時間熟成し酸化チタン前駆体を得た。この試料のX線回折のパターンを図1に示す。さらにこの前駆体を  $500^\circ\text{C}$  3時間焼成し酸化チタン粉末を得た。得られた酸化チタンのX線回折の結果を図2に示す。

10 【0031】（実施例2）チタンテトライソプロポキシド  $5.684 \text{g}$  をイソプロパノール  $5 \text{ml}$  とメタノール  $15 \text{ml}$  の混合溶媒に溶解し、還流状態で5時間攪拌、沈殿物をろ過後  $60^\circ\text{C}$  湿度  $95\%$  の雰囲気中で15時間熟成し酸化チタン微粒子を得た。この試料のX線回折のパターンを図3に示す。さらにこの前駆体を  $500^\circ\text{C}$  3時間焼成し酸化チタン粉末を得た。得られた酸化チタンのX線回折の結果を図4に示す。

20 【0032】（実施例3）チタンテトライソプロポキシド  $5.684 \text{g}$  をイソプロパノール  $5 \text{ml}$  とメタノール  $15 \text{ml}$  の混合溶媒に溶解し、還流状態で5時間攪拌、沈殿物をろ過後  $25^\circ\text{C}$  湿度  $50\%$  の雰囲気中で15時間熟成し酸化チタン前駆体を得た。さらにこの前駆体を  $500^\circ\text{C}$  3時間焼成し酸化チタン粉末を得た。得られた酸化チタンのX線回折の結果を図5に示す。

30 【0033】（実施例4）チタンテトラブトキシド  $6.40 \text{g}$  をメタノール  $20 \text{ml}$  に溶解し、 $70^\circ\text{C}$  で5時間静置、沈殿物をろ過後  $25^\circ\text{C}$  湿度  $50\%$  の雰囲気中で15時間熟成し酸化チタン前駆体を得た。さらにこの前駆体を  $500^\circ\text{C}$  3時間焼成し酸化チタン粉末を得た。得られた酸化チタンのX線回折の結果を図6に示す。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば容易手法により酸化チタンの構造を制御することが可能であり、また、微粒子を高分散させるために超音波洗浄機やその他の装置を使うことなく容易かつ安価な手法で酸化チタン薄膜を作製することが可能でありかつ、高い短絡電流値が得られ、高効率の光電変換効率を示す光化学電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】図1は本発明の実施例1で得られた前駆体のX線回折パターンである。

【図2】図2は本発明の実施例1で得られた  $500^\circ\text{C}$  焼成によって得られた酸化チタンのX線回折パターンである。

【図3】図3は本発明の実施例2で得られた酸化チタン微粒子のX線回折パターンである。

【図4】図4は本発明の実施例2で得られた  $500^\circ\text{C}$  焼成によって得られた酸化チタンのX線回折パターンである。

50 【図5】図5は本発明の実施例3で得られた  $500^\circ\text{C}$  焼成によって得られた酸化チタンのX線回折パターンであ

(4)

5

る。

【図6】図6は本発明の実施例4で得られた500℃焼成によって得られた酸化チタンのX線回折パターンである。

【図7】図7は本発明の実施例1～4で得られた500℃焼成によって得られた酸化チタンの細孔分布曲線である。

【図8】図8は本発明の実施例1で得られた前駆体および500℃で焼成して得られた酸化チタンの拡散反射スペクトルである。

【図9】図9は本発明の実施例2で得られた酸化チタニ

6

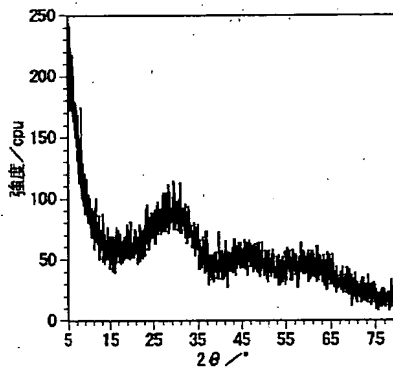
ア微粒子および500℃で焼成して得られた酸化チタンの拡散反射スペクトルである。

【図10】図10は本発明の実施例3で得られた前駆体および500℃で焼成して得られた酸化チタンの拡散反射スペクトルである。

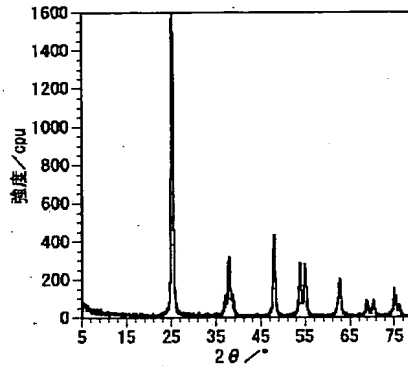
【図11】図11は本発明の実施例4で得られた前駆体および500℃で焼成して得られた酸化チタンの拡散反射スペクトルである。

【図12】図12は市販されているDegauss社製の酸化チタンP-25の拡散反射スペクトルである。

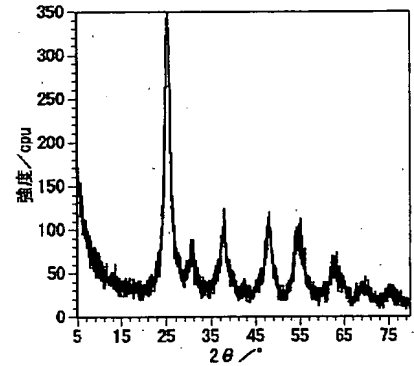
【図1】



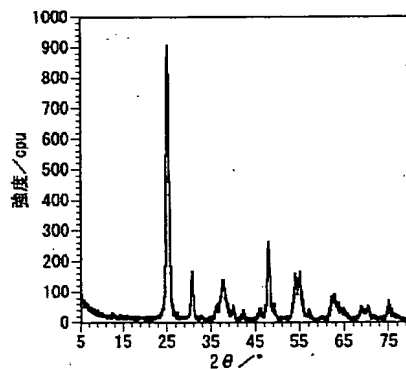
【図2】



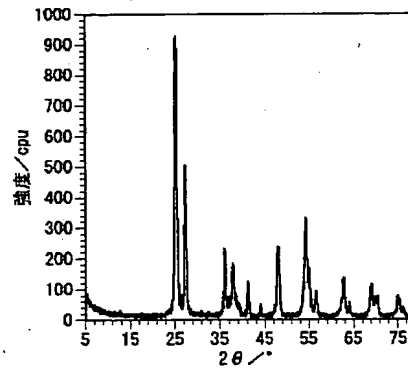
【図3】



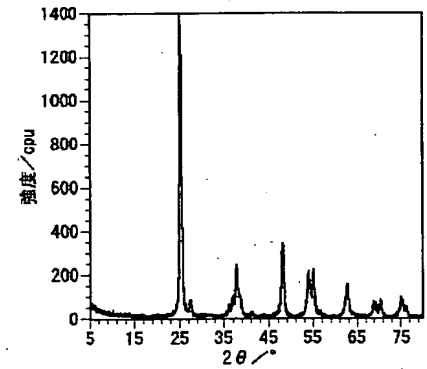
【図4】



【図5】

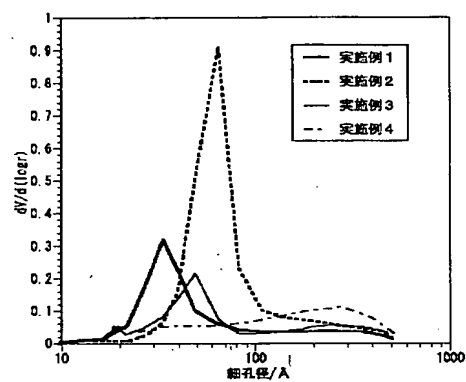


【図6】

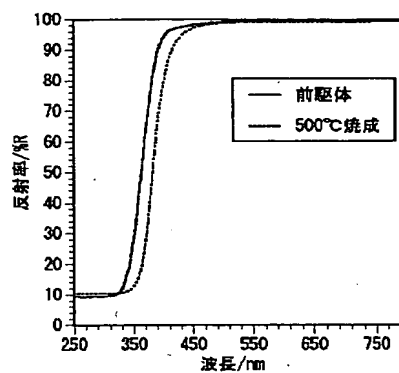


(5)

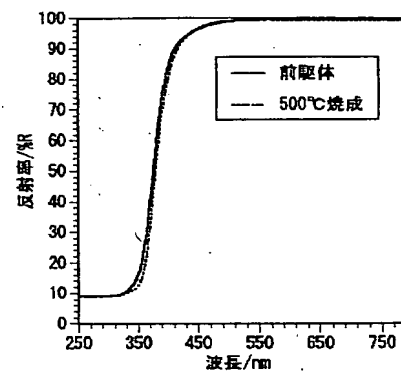
【図7】



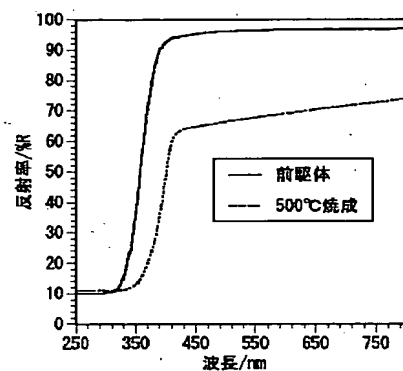
【図8】



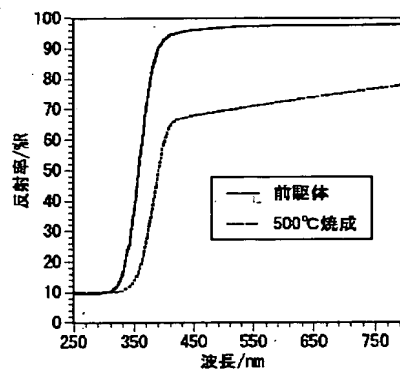
【図9】



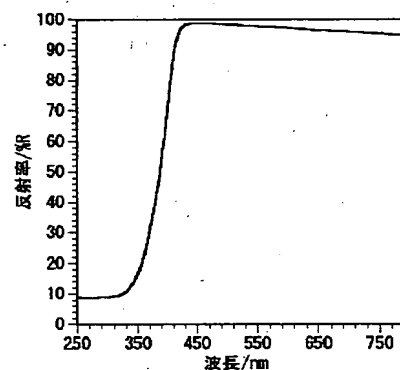
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 八尾 滋  
 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
 産株式会社高分子研究所内

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CB06 CC01 CC02  
 CC03 CD02 CD03